

Kristallstrukturen der „supramolekularen“ 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Quecksilber(II)-Komplexe [Hg(dabco)I₂] und [Hg(dabco)(SCN)₂]

Crystal Structures of the “Supramolecular” 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Mercury(II) Complexes [Hg(dabco)I₂] and [Hg(dabco)(SCN)₂]

Joachim Pickardt*, Jing Shen, Gill-Taik Gong

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **50b**, 833–836 (1995); eingegangen am 9. November 1994

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, Mercuric Iodide Adduct, Mercuric Thiocyanate Adduct, Crystal Structure

Reactions of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (“dabco”) with K₂[HgI₄] or Hg(SCN)₂ yield crystals of [Hg(dabco)I₂] (**1**) and [Hg(dabco)(SCN)₂] (**2**). **1** crystallizes monoclinically, space group P2₁/a, Z = 4, a = 1211.6(5), b = 682.3(6), c = 1430.4(3) pm, β = 98.90(5)°; **2** is orthorhombic, space group Pmmn, Z = 2, a = 740.5(3), b = 609.1(4), c = 1220.0(8) pm. In **1** HgI₂ groups are connected by bridging dabco molecules to give a chain structure. The Hg atoms are tetrahedrally coordinated. In **2** the Hg atoms are bridged by two SCN ligands and the chains thus formed are again interconnected by bridging dabco molecules, whereby layers are formed. The coordination polyhedron for the Hg atoms is a distorted octahedron.

Einleitung

Polycyclische Aza-Liganden wie Hexamethylen-tetramin („hmta“) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan („dabco“) sind hervorragend zum Aufbau „supramolekularer“ mehrdimensionaler Metallkomplexe geeignet. In diesem Zusammenhang haben wir zahlreiche Kristallstrukturen von hmta-Komplexen der Halogenide und Pseudohalogenide der Elemente der 1. und 2. Nebengruppe, besonders des Zinks [1, 2] und des Cadmiums [3, 4] untersucht. In diesen Verbindungen fungiert das Amin teilweise als mehrzähliger Brückenligand, wobei als Bauelemente gewinkelte, untereinander verknüpfte Ketten ausgebildet werden. Im Gegensatz dazu kann dabco lediglich als zweizähliger Brückenligand auftreten und lineare Ketten ausbilden. Wir haben nun Reaktionen von dabco mit einigen Quecksilber(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden durchgeführt. Dabei konnten wir zwei dabco-Komplexe, [Hg(dabco)I₂] und [Hg(dabco)(SCN)₂], kristallin isolieren und ihre Kristallstrukturen bestimmen.

Experimentelles

[Hg(dabco)I₂] (**1**)

Eine konz. Lösung von K₂[HgI₄], hergestellt durch Auflösen von HgI₂ in wäßriger KI-Lösung, wurde mit gesättigter methanolischer dabco-Lösung vorsichtig überschichtet. Nach drei Tagen hatten sich in der Diffusionszone farblose Kristalle gebildet. Die Charakterisierung erfolgte IR-spektroskopisch und durch CHN-Analyse.

HgI₂C₆H₂N₂ (566,57 g/mol)

Ber. C 12,72 H 2,12 N 4,94%,

Gef. C 12,54 H 2,11 N 5,32%.

[Hg(dabco)(SCN)₂] (**2**)

Hg(SCN)₂ und dabco (je 1 mmol) wurden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Beim langsamen Eindunsten der filtrierten Lösung bildeten sich hellgelbe Kristalle, die analog zu **1** charakterisiert wurden.

HgCH₁₂N₄S₂ (428,92 g/mol)

Ber. C 22,40 H 2,82 N 13,06%,

Gef. C 22,66 H 2,88 N 12,81%.

Geeignete Kristalle der Verbindungen wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer untersucht (MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator). Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

	1	2
Formel	HgI ₂ C ₆ H ₁₂ N ₂	HgC ₈ H ₁₂ N ₄ S ₂
<i>M_r</i>	566,57	428,92
Kristallgröße [mm ³]	0,38×0,30×0,16	0,12×0,22×0,20
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /a (Nr. 14)	Pmmn (Nr. 59)
<i>a</i> [pm]	1211,6(5)	740,5(3)
<i>b</i> [pm]	682,3(6)	609,1(4)
<i>c</i> [pm]	1430,4(3)	1220,0(8)
β [°]	98,90(5)	90
<i>V</i> [m ³]	1168,2×10 ⁻³⁰	550,3×10 ⁻³⁰
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{ber} [g/cm ³]	3,22	2,59
μ(Mo–Kα) [cm ⁻¹]	183,6	143,2
<i>F</i> (000) [e]	992	400
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4	Syntex P2 ₁
Scan	ω–2θ-Scan	ω-Scan
Meßbereich	2θ ≤ 55°	2θ ≤ 55°
<i>hkl</i> -Bereich	±15, +8, +18	+9, +7, +15
Gemessene Reflexe	3035	800
Verwendete Reflexe	1766 [I ≥ 3σ(I)]	659 [I ≥ 2σ(I)]
Korrekturen	Lorentz-, Polarisationsfaktor, Absorption empirisch (DIFABS)	
Δ <i>q</i> _{fin.} (max./min.) [e/Å ³]	2,71/–3,08	1,58/–1,64
Verfeinerungsprogramm		SHELX-76
Anzahl der verfeinerten Parameter	137	44
<i>R</i> = Σ <i>F</i> _o – <i>F</i> _c /Σ <i>F</i> _o	0,069	0,044
<i>wR</i> = [Σ <i>w</i> (<i>F</i> _o – <i>F</i> _c) ² /Σ <i>wF</i> _o ²] ^{1/2}	0,081	0,046
Wichtung	1/[σ ² (<i>F</i> _o) + 0,008109 <i>F</i> _o ²]	1/σ ² (<i>F</i> _o)

Tab. I. Kristallstrukturdaten von 1 und 2.

Die Gitterkonstantenberechnung erfolgte durch Verfeinerung der Winkel von je 25 Reflexen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [5]) unterworfen. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode (SHELXS-86 [6]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (SHELX-76 [7]), die Wasserstoffpositionen an den dabco-Liganden berechnet und für **1** anschließend mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert*.

Kristallstruktur von [Hg(dabco)I₂]

Obwohl im Edukt komplexe Iodomercurat-Ionen vorliegen, wird bei der Reaktion ein 1:1-Addukt von HgI₂ mit dem Liganden gebildet. Die dabco-Moleküle fungieren als zweizählige, brük-

kenbildende Liganden, die über die N-Atome jeweils zwei HgI₂-Einheiten verknüpfen, so daß eine Kettenstruktur ausgebildet wird. Abb. 1 zeigt diese Kettenstruktur. Die Atome besetzen allgemeine Lagen in der Elementarzelle. In Tab. II sind die Atomkoordinaten, in Tab. IV ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt.

Die Quecksilberatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei Iodatomen und zwei N-Atomen der

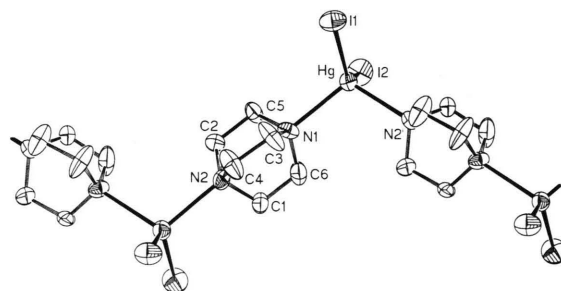


Abb. 1. PLATON-Darstellung [17] eines Ausschnitts aus der Kettenstruktur von **1**. Symmetriecode s. Tab. IV. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 401479 für **1** bzw. 401478 für **2**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten von **1** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2].

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Hg	0,2018(1)	0,0676(1)	0,2486(1)	0,037(1)
I1	0,2279(2)	0,2636(2)	0,4120(1)	0,056(1)
I2	0,1651(2)	0,2057(3)	0,0719(1)	0,061(1)
N1	0,0478(12)	-0,1506(20)	0,2522(12)	0,036(2)
N2	-0,1349(12)	-0,3554(23)	0,2578(12)	0,041(2)
C1	-0,0609(14)	-0,4415(22)	0,1927(14)	0,041(2)
C2	-0,1624(16)	-0,1608(24)	0,2157(16)	0,052(2)
C3	0,0417(15)	-0,2296(25)	0,3522(15)	0,051(2)
C4	-0,0726(15)	-0,3320(27)	0,3525(16)	0,071(2)
C5	-0,0560(14)	-0,0332(21)	0,2241(17)	0,056(2)
C6	0,0371(15)	-0,3092(29)	0,1840(18)	0,072(2)

$$* U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

Liganden koordiniert, der mittlere Hg–I-Abstand beträgt 267,0(2) pm, der mittlere Hg–N-Abstand 242(2) pm, der Bindungswinkel I1–Hg–I2 129,2(1), der Mittelwert für die I–Hg–N-Bindungswinkel 105(4). Der Hg–I-Bindungsabstand entspricht gut dem Wert von 268 pm, der in der orangefarbenen Modifikation von HgI_2 gefunden wird [8]. Nur wenige Quecksilber(II)-iodo-Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden sind bisher strukturell charakterisiert worden. So wurde ein Komplex $[\text{Hg}(\text{py})_2\text{I}_2]$ beschrieben [9], in dem die Koordination des Quecksilbers ebenfalls verzerrt tetraedrisch ist; in dieser Verbindung wurden zwei unterschiedliche Hg–I-Bindungsabstände von 265(1) und 270(1) pm gefunden, der Hg–N-Abstand ist mit 230(6) signifikant kürzer. Untersucht wurde auch ein Quecksilber(II)iodid-Addukt mit Ethylendiamin der formalen Zusammensetzung $[\text{Hg}_3\text{I}_6(\text{en})_2]$, der jedoch die Spezies $[\text{HgI}(\text{en})]^+$, $[\text{HgI}_3]^-$ und $[\text{HgI}_2(\text{en})]$ enthält [10]. In der „neutralen Einheit“ $[\text{HgI}_2(\text{en})]$ betragen die Bindungsabstände Hg–I 267,3(3) und 270,2(3) pm, die

Tab. III. Atomkoordinaten von **2** und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2].

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Hg	0,25	0,25	0,1576(1)	0,026(1)
S	0,25	0,0577(3)	0,3699(6)	0,038(1)
N1	-0,0774(15)	0,25	0,1423(16)	0,027(3)
N2	0,25	0,1212(13)	0,8108(20)	0,045(4)
C1	0,25	0,0976(11)	0,6284(20)	0,028(3)
C2	-0,1463(12)	0,3484(8)	0,0331(17)	0,040(3)
C3	-0,1474(21)	0,25	0,3730(19)	0,036(4)

$$* U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j.$$

Hg–N-Abstände sind mit 232(3) und 237(3) ebenfalls vergleichsweise kurz.

Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{dabco})(\text{SCN})_2]$

Tab. III enthält die Atomkoordinaten, Tab. V ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Bis auf das Atom C2 besetzen alle Atome spezielle Lagen: Die Quecksilberatome befinden sich in Lagen (2a) der Symmetrie $mm2$, die Atome der SCN-Liganden liegen auf Spiegelebenen, ebenfalls die Atome N2 und N2^{iv} der dabco-Moleküle. Sowohl die SCN- als auch die dabco-Liganden fungieren als zweizählige Brückenliganden, so daß eine zweidimensionale Struktur mit Schichten parallel zur *ac*-Ebene resultiert, die aus paralle-

Tab. IV. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **1**.

Hg–I1	266,9(2)	I1–Hg–I2	129,2(1)
Hg–I2	267,0(2)	I1–Hg–N1	106,3(4)
Hg–N1	240(2)	I1–Hg–N2 ⁱ	105,4(4)
Hg–N2 ⁱ	244(1)*	I2–Hg–N1	102,9(4)
N1–C3	154(3)	I2–Hg–N2 ⁱ	106,0(4)
N1–C5	149(2)	N1–Hg–N2 ⁱ	104,9(5)
N1–C6	145(3)	Hg–N1–C3	113(1)
N2–C1	151(2)	Hg–N1–C5	107(1)
N2–C2	147(2)	Hg–N1–C6	116(1)
N2–C4	145(3)	Hg'–N2–C1	107(1)
C1–C6	151(3)	Hg'–N2–C2	113(1)
C2–C5	155(2)	Hg'–N2–C4	115(1)
C3–C4	155(3)		

$$* \text{Symmetriecode: } i = x - 1/2, -y - 1/2, z.$$

Tab. V. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **2**.

Hg–S	267,9(4)	S–Hg–S ⁱⁱⁱ	122,3(1)
Hg–N2	243(1)	S–Hg–N1 ⁱ	82,2(3)
Hg–N1	263(1)	S–Hg–N1 ⁱⁱ	155,5(3)
S–C1	165(1)	S–Hg–N2	91,1(1)
N1–C1	115(2)	N1–Hg–N1 ⁱⁱ	73,3(5)
N2–C2	146(1)	N2–Hg–N2 ⁱⁱⁱ	175,6(3)
N2–C3	150(2)	N1 ⁱ –Hg–N2	88,2(2)
C2–C2 ^v	154(1)*	Hg–S–C1	101,7(5)
C3–C3 ^{iv}	153(2)	Hg–N1 ⁱ –C1 ⁱ	158(1)
		S–C1–N1	177(1)

$$* \text{Symmetriecode: } i = x, y, z - 1; ii = 1/2 - x, 1/2 - y, z - 1; iii = 1/2 - x, 1/2 - y, z; iv = -x - 1/2, 1/2 - y, z; v = -x - 1/2, y, z.$$

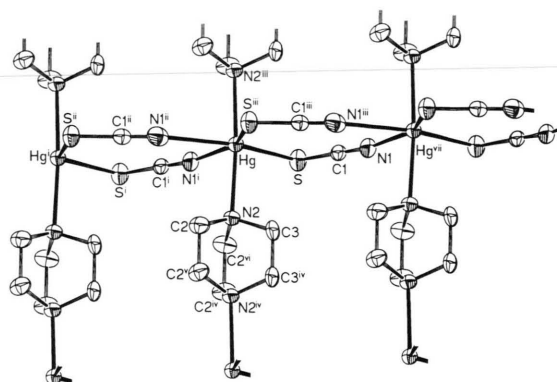


Abb. 2. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **2** (H-Atome nicht eingezeichnet, Symmetriecode s. Tab. V).

len $\text{--Hg--(SCN)}_2\text{--Hg--}$ -Ketten besteht, die untereinander durch dabco-Moleküle verknüpft sind. Ein Ausschnitt aus einer Schicht ist in Abb. 2 dargestellt. Die Quecksilberatome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert durch je zwei S- und zwei N-Atome von vier SCN-Liganden und zwei N-Atome zweier dabco-Liganden. Ähnliche Koordinationsverhältnisse werden im Hg(SCN)_2 -Hexamethylentetramin-Addukt $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{hmta}$ [11] gefunden, jedoch weisen die Hg-Atome darin lediglich die Koordinationszahl fünf auf, das Koordinationspolyeder ist eine verzerrte tetragonale Pyramide. Der Hg–S-Bindungsabstand in **2** beträgt 267,9(4) pm. Dies ist der längste bisher in einem Hg(SCN)_2 -Komplex gefundene Hg–S-Abstand. Die kürzeste Bindungslänge wird in

Quecksilber(II)-thiocyanat selbst gefunden [12], er beträgt dort 238,1(6) pm. In den Komplexen $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot 1/2 \text{ hmta}$ [13], $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{hmta}$ [11] sowie $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot 2 \text{ HgCl}_2 \cdot 2 \text{ hmta}$ [14] liegen die Hg–S-Bindungslängen zwischen 241 und 246 pm, in $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{PPh}_3$ (β -Form) wird ein Abstand von 264,8(5) pm gefunden [15]. Die Hg–NCS-Bindung in **2** besitzt eine Länge von 263 pm. Dies entspricht dem in $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot 2 \text{ HgCl}_2 \cdot 2 \text{ hmta}$ gefundenen Abstand; in den anderen hmta-Komplexen werden Werte zwischen 270 und 278 pm beobachtet. Wie allgemein in Metallthiocyanatkomplexen [16], sind auch in **2** die SCN-Gruppen nahezu linear mit einem Winkel S–C1–N1 von 177(1)°, der Winkel Hg–S–C1 liegt mit 101,7(5)° im Bereich der Winkel am Schwefel, die auch in anderen Thiocyanatkomplexen gefunden werden (100–105°), und auch die S–C- und N–C-Bindungslängen der SCN-Liganden liegen im Bereich der üblichen Werte.

Der Hg–N-Bindungsabstand zu den Stickstoffatomen der dabco-Liganden beträgt 243(1) pm. Dies entspricht gut dem kürzesten Hg–N-Abstand von 240(1) pm in $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot 2 \text{ HgCl}_2 \cdot 2 \text{ hmta}$, in dem die Quecksilberatome ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert sind; in $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot 1/2 \text{ hmta}$ und $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{hmta}$ liegen die entsprechenden Abstände bei 250 pm, die Koordinationsverhältnisse sind jedoch etwas unterschiedlich.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] J. Pickardt, P. Droas, *Acta Crystallogr.* **C45**, 360 (1989).
- [2] J. Pickardt, G.-T. Gong, S. Wischnack, Ch. Steinkopf, *Z. Naturforsch.* **49b**, 325 (1994).
- [3] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Naturforsch.* **48b**, 23 (1993).
- [4] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 183 (1994).
- [5] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [8] D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr.* **280**, 97 (1969).
- [9] A. J. Canty, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 15.
- [10] D. Grdenić, M. Sikirica, I. Vicković, *Acta Crystallogr.* **B33**, 1630 (1977).
- [11] T. C. W. Mak, Y.-K. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **104**, 149 (1985).
- [12] A. L. Beauchamp, D. Goutier, *Can. J. Chem.* **50**, 977 (1972).
- [13] T. C. W. Mak, Y.-K. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **121**, L37 (1986).
- [14] J. Pickardt, G.-T. Gong, D. Röleke, *Z. Naturforsch.* **49b**, 321 (1994).
- [15] R. C. Makhija, R. Rivest, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **57**, 2555 (1979).
- [16] A. H. Norbury, in H. J. Emeléus, A. G. Sharpe (Herausg.): *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. **17**, S. 321, Academic Press, New York (1975).
- [17] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **A46**, C34 (1990).